

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平7-224219

(43)【公開日】

平成7年(1995)8月22日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 224219

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) August 22*

Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)8月22日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) August 22*

Technical

(54)【発明の名称】

ポリカーボネート樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 69/00 LPS

C08G 64/08 NQA

【請求項の数】

2

【出願形態】

FD

【全頁数】

9

(54) [Title of Invention]

POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 69/00 LPS

C08G 64/08 NQA

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

9

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-35489

(22)【出願日】

平成6年(1994)2月7日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6- 35489

(22) [Application Date]

1994 (1994) February 7*

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

JP1995224219A

1995-8-22

【識別番号】

000004466

【氏名又は名称】

三菱瓦斯化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

小川 典慶

【住所又は居所】

大阪府豊中市神州町2-12 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72)【発明者】

【氏名】

田島 純

【住所又は居所】

大阪府豊中市神州町2-12 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72)【発明者】

【氏名】

高田 聡明

【住所又は居所】

大阪府豊中市神州町2-12 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

佐伯 健児 (外1名)

Abstract

(57)【要約】

【目的】

[Identification Number]

000004466

[Name]

MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC. (DB 69-055-3706)

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

(72) [Inventor]

[Name]

Ogawa Noriyoshi

[Address]

Osaka Prefecture Toyonaka City Kamisu-cho 2- 12
Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. (DB 69-055-3706) Osaka Works *

(72) [Inventor]

[Name]

Tajima *

[Address]

Osaka Prefecture Toyonaka City Kamisu-cho 2- 12
Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. (DB 69-055-3706) Osaka Works *

(72) [Inventor]

[Name]

Takada Toshiaki

[Address]

Osaka Prefecture Toyonaka City Kamisu-cho 2- 12
Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. (DB 69-055-3706) Osaka Works *

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Saeki ** (1 other)

(57) [Abstract]

[Objective]

新規ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【構成】

分子末端にポリシロキサン構造を有する新規ポリカーボネート共重合体を含むポリカーボネート樹脂組成物。

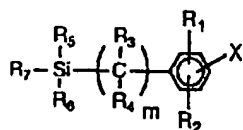
Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(A)で表されるポリシロキサンが分子末端に結合した末端変性ポリカーボネートと、二価フェノール系化合物から誘導されるポリカーボネートとからなる樹脂組成物であり、該組成物の極限粘度[η]が 2.0[dl/g]以下であるポリカーボネート樹脂組成物。

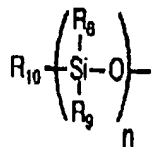
【化 1】



(A)

(式中、 $R_1 \sim R_2$ はそれぞれ、水素、ハロゲン、アルコキシ基、ニトロ基又は置換基を有してもよいアルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_3 \sim R_4$ は水素、アルキル基またはアリール基を表す。 $R_5 \sim R_7$ は少なくとも 1 つが下記構造)

【化 2】



を有する基であり、残りがアルキル基またはアリール基を示す。

$R_8 \sim R_{10}$ はアルキル基またはアリール基を表す。

m は 1~20、 n は 1~500 の整数を表す。

X は水酸基、カルボキシ基、または酸クロライドを示す。

novel polycarbonate resin composition is offered.

[Constitution]

polycarbonate resin composition, which includes novel polycarbonate copolymer which possesses polysiloxane structure in the molecule end

[Claim(s)]

[Claim 1]

With resin composition which consists of polycarbonate which is induced from the end modified polycarbonate and bivalent phenol compound which polysiloxane which is displayed with the below-mentioned General Formula (A) connects to molecule end, polycarbonate resin composition, where the intrinsic viscosity [η] of said composition is 2.0 [dl/g] or less

[Chemical Formula 1]

(In Formula, $R_{1 \sim 2}$ respectively displays alkyl group or aryl group which is possible to possess hydrogen, halogen, alkoxy group, nitro group or substituent. $R_{3 \sim 4}$ displays hydrogen, alkyl group or aryl group. As for $R_{5 \sim 7}$ at least one below-mentioned structure)

[Chemical Formula 2]

From group which it possesses, remainder shows alkyl group or aryl group.

$R_{8 \sim 10}$ displays alkyl group or aryl group.

As for m 1 - 20, as for n integer 1 - 500 is displayed.

X shows hydroxy group, carboxyl group, or acid chloride.

)

【請求項 2】

二価フェノール系化合物が 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイドである、二価フェノール系化合物より誘導されたポリカーボネートを含む請求項 1 記載の樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は新規なポリカーボネート樹脂組成物に関する。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリシロキサン構造を分子末端に有する新規なポリカーボネートを含むポリカーボネート樹脂組成物であり、各種成形材料やポリマーアロイ用変性剤、添加剤として有用のものである。

【0002】

【従来の技術】

現在生産されているポリカーボネート樹脂の大部分は 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)を原料とするビスフェノール A 型ポリカーボネートである。

ビスフェノール A 型ポリカーボネートはコスト、耐熱性、機械的強度等のバランスのとれたポリカーボネート樹脂であるが、近年ポリカーボネートの用途拡大にともない、より優れた物性を有するポリカーボネートが望まれており、様々な構造を持つポリカーボネートが開発されている。

しかしながら、市場からはそれらよりさらに物性の優れたものあるいは特異な物性を有するポリカーボネートの要求があり、新しいポリカーボネートの開発が行なわれている。

【0003】

その一つとして、離型性や流動性を改良したシロキサブロック共重合ポリカーボネートが開発されている(特開平 3-079626、特開平 5-155999、特開昭 50-29695)。

)

[Claim 2]

bivalent phenol compound 2 and 2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, 2, 2-bis (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, 1, 1-bis (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1, 1-bis (4-hydroxyphenyl) - 1-phenylethane, bis is (4-hydroxyphenyl) ether, bis (4-hydroxyphenyl) sulfide, from bivalent phenol compound resin composition. which is stated in Claim 1 which contains polycarbonate which was induced

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards novel polycarbonate resin composition.

polycarbonate resin composition of this invention with polycarbonate resin composition which contains novel polycarbonate which possesses polysiloxane structure in molecule end, is useful ones as various molding material and modifier, additive for polymer alloy.

[0002]

[Prior Art]

major portion of polycarbonate resin which presently is produced 2 and 2-bis is bisphenol A type polycarbonate which designates (4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A) as starting material.

bisphenol A type polycarbonate is cost and heat resistance, mechanical strength or other balanced polycarbonate resin, but polycarbonate which possesses the property which is superior recently attendant upon application enlargement of polycarbonate, is desired, polycarbonate which has various structure is developed.

But, from market furthermore those where property is superior or there is demand for polycarbonate which possesses unique property from those, development of new polycarbonate is done.

[0003]

As one, siloxane block copolymerization polycarbonate which improves mold release property and fluidity is developed, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-079626, Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-155999, Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-29695).

これらのシロキサン共重合ポリカーボネートは耐摩耗性が向上し、表面自由エネルギーが小さくなり、撥水性質を有するようになる。

しかしながら、これらのシロキサン共重合ポリカーボネートは、シロキサンを有する構成部分がランダムに結合したランダム共重合体であり、シロキサン化合物の使用量が少ない場合は、ポリカーボネートホモポリマーが生成し易く、シロキサンを高度に含有する共重合体を得難い難点がある。

シロキサン共重合ポリカーボネートはそれ自体単独でも使用されるが、比較的高価であることから、特別な場合を除き実用的には他の樹脂の改質剤として使用されることが多い。

【0004】

改質剤として使用した場合、成形品に耐摩耗性、撥水性等を付与する効果を示し、特に、湿式成型の場合には成型品の表層部にシロキサンブロックを有するポリカーボネートが偏在することが知られている。

この現象自体は、改質剤として少量を添加、配合することで成型品の表面を改質できるという利点があるが、長期間にわたって使用した場合表面の耐摩耗性、撥水性が急激に低下し、長期間にわたって耐摩耗性、撥水性を維持することが困難である。

【0005】

また、末端にモノシロキサンを有するポリカーボネートも開発されている(例えば、特開平4-264129)。

しかしながら、このポリカーボネートは低分子量のオリゴマーとして使用する場合は相応の特性を発揮するが、高分子量のポリマーの場合にはポリマー全体に占めるシロキサンの含有量が相対的に少なくなり、十分な耐摩耗性、撥水性等を発揮できない。

そのため、特に表面コート材料などとして使用した場合に長期間にわたって十分な耐摩耗性、撥水性等を維持しうるポリカーボネートが望まれている。

本発明は、上記の事情に鑑み、長期間にわたって優れた耐摩耗性、撥水性等を付与し得るポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

As for these siloxane copolymerized polycarbonate abrasion resistance improves, surface free energy becomes small, reaches point where it possesses water repellency quality.

But, there is a difficulty where copolymer where as for these siloxane copolymerized polycarbonate, case amount used of siloxane compound is little with random copolymer which constituent part which possesses siloxane connects to random, polycarbonate homopolymer is easy to form, siloxane high-level contains is rare.

siloxane copolymerized polycarbonate is used even with that itself alone, as modifier of other resin it is used for practical, but relatively excluding special case from fact that it is a expensive, it is many.

【0004】

When you use, as modifier effect which grants abrasion resistance, water repellency etc to molded article is shown, especially, in case of wet type molding, polycarbonate which possesses siloxane block in surface layer of molded article does maldistribution, it is known.

As for this phenomenon itself, it adds and there is a benefit that can improve the surface of molded article by fact that combines trace as modifier, but when you use over long period abrasion resistance, water repellency of surface decreases suddenly, resistance abrasion resistance, water repellency is maintained is difficult over long period.

【0005】

In addition, also polycarbonate which possesses mono siloxane in end is developed, (for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 264129).

But, this polycarbonate when you use, as oligomer of low molecular weight can show the fit characteristic, but in case of polymer of high molecular weight content of the siloxane which is occupied in polymer entirety decreases relatively, cannot show satisfactory abrasion resistance, water repellency etc.

Because of that, when you use as especially surface coating material charge etc satisfactory abrasion resistance, water repellency etc polycarbonate which it can maintain is desired over long period.

abrasion resistance, water repellency etc which considers this invention, to above-mentioned situation, is superior over long period it is something which offers polycarbonate resin composition which it can grant.

【0006】

【課題を解決するための手段】

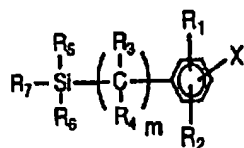
本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリシロキサンを分子末端に有する末端変性ポリカーボネートは文献未記載の新規なポリカーボネートであって、該末端変性ポリカーボネートを添加したポリカーボネート樹脂組成物は各種成形材料やポリマーアロイ原料として有用であることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は下記一般式(A)で表されるポリシロキサンが分子末端に結合した末端変性ポリカーボネートと、二価フェノール系化合物から誘導されるポリカーボネートとからなる樹脂組成物であり、該組成物の極限粘度[η]が2.0[dI/g]以下であるポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0008】

【化3】



[Means to Solve the Problems]

As for these inventors, in order that conventional problem is solved, result of the diligent research, as for end modified polycarbonate which possesses polysiloxane in molecule end with novel polycarbonate of unrecorded in the literature, as for polycarbonate resin composition which adds said end modified polycarbonate it is useful as various molding material and polymer alloy starting material, you discovered, the this invention you reached to completion on basis of this knowledge.

【0007】

namely, this invention with resin composition which consists of polycarbonate which is induced from end modified polycarbonate and bivalent phenol compound which polysiloxane which is displayed with below-mentioned General Formula (A) connects to molecule end, regards polycarbonate resin composition where intrinsic viscosity [η] of said composition is 2.0 [dl/g] or less.

【0008】

[Chemical Formula 3]

(A)

【0009】

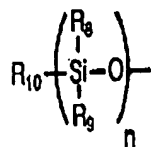
(式中、 $R_1 \sim R_2$ はそれぞれ、水素、ハロゲン、アルコキシ基、ニトロ基又は置換基を有してもよいアルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_3 \sim R_4$ は水素、アルキル基またはアリール基を表す。 $R_5 \sim R_7$ は少なくとも1つが下記構造)

【0009】

(In Formula, $R_{₁} \sim R_{₂}$ respectively displays alkyl group or aryl group which is possible to possess hydrogen, halogen, alkoxy group, nitro group or substituent. $R_{₃} \sim R_{₄}$ displays hydrogen, alkyl group or aryl group. As for $R_{₅} \sim R_{₇}$ at least one below-mentioned structure)

【0010】

【化4】



【0010】

[Chemical Formula 4]

【0011】

を有する基であり、残りがアルキル基またはアリール基を示す。

$R_8 \sim R_{10}$ はアルキル基またはアリール基を表す。

【0011】

From group which it possesses, remainder shows alkyl group or aryl group.

$R_{₈} \sim R_{₁₀}$ displays alkyl group or aryl group

m は 1~20、n は 1~500 の整数を表す。

X は水酸基、カルボキシル基、または酸クロライドを示す。

)

【0012】

本発明の樹脂組成物を構成する一般式(A)で表わされるポリシロキサンが分子末端に結合した末端変性ポリカーボネート、および二価フェノール系化合物から誘導される一般のポリカーボネートは、それ自体公知のホスゲン法あるいはエステル交換法等の方法により容易に製造される。

【0013】

すなわち、一般式(A)で表わされるポリシロキサンが分子末端に結合した末端変性ポリカーボネートは、一般式(A)で表わされる一官能性ポリシロキサン化合物と、例えばビスフェノール A などの二価フェノール系化合物の少なくとも一種とを炭酸エステル形成性化合物と反応させることにより得ることができる。

また二価フェノール系化合物から誘導されるポリカーボネートは少なくとも一種の二価フェノール系化合物と炭酸エステル形成性化合物とを反応させることにより得ることができる。

【0014】

ホスゲン法においては、通常酸結合剤および溶媒の存在下において、前記二価フェノール系化合物とホスゲンを反応させる。

酸結合剤としては、例えばピリジンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などを用いることができ、また溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレンなどを用いることができる。

さらに、縮重合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を、また重合度を調節には、一官能基化合物が分子量調節剤としての役割を果たすことができる。

また、所望に応じ亜硫酸ナトリウム、ヒドロソルファイトなどの酸化防止剤や、フロログルシン、イサチンビスフェノールなど分岐化剤を少量添加してもよい。

aryl group .

As for m 1 - 20, as for n integer 1 - 500 is displayed.

X shows hydroxy group , carboxyl group , or acid chloride .

)

【0012】

configuration is done general polycarbonate which is induced from end modified polycarbonate , and bivalent phenol compound which polysiloxane which with General Formula (A) which is displayed connects to molecule end is produced resin composition of this invention easily by phosgene method or transesterification method or other method of that itself public knowledge .

【0013】

end modified polycarbonate which polysiloxane which is displayed with namely, General Formula (A) connects to molecule end , can acquire at least one kind of monofunctional polysiloxane compound and the for example bisphenol A or other bivalent phenol compound which are displayed with General Formula (A) by reacting with the carbonate ester formability compound .

In addition polycarbonate which is induced from bivalent phenol compound can acquire the bivalent phenol compound and carbonate ester formability compound of at least one kind by reacting.

【0014】

Regarding phosgene method , aforementioned bivalent phenol compound and phosgene it reacts usually in under existing of acid scavenger and solvent .

As acid scavenger , be able to use for example pyridine and hydroxide etc of sodium hydroxide , potassium hydroxide or other alkali metal , for example methylene chloride , chloroform , chlorobenzene , xylene etc can be used in addition as solvent .

Furthermore, in order to promote condensation polymerization reaction , role tertiary amine or the quaternary ammonium salt or other catalyst like triethylamine , in addition, monofunctional group compound with degree of polymerization as the molecular weight regulator is carried out in adjustment, it is possible .

In addition, small quantity it is possible to add branching agent such as sodium sulfite , hydrosulfite or other antioxidant and phloroglucinol , isatin bisphenol according to desire.

反応は通常 0~150 deg C、好ましくは 5~40 deg C の範囲とするのが適当である。

反応時間は反応温度によって左右されるが、通常 0.5 分~10 時間、好ましくは 1 分~2 時間である。

また、反応中は、反応系の pH を 10 以上に保持することが望ましい。

【0015】

エステル交換法は、二価フェノールとビスアリアルカーボネートとを混合し、減圧下で高温において反応させる。

反応は通常 150~350 deg C、好ましくは 200~300 deg C の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終で好ましくは 1mmHg 以下にして、エステル交換反応により生成した該ビスアリアルカーボネートから由来するフェノール類を系外へ除去させる。

反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常 1~4 時間程度である。

反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく。

また、所望に応じ、酸化防止剤や分岐化剤を添加して反応を行ってもよい。

【0016】

本発明のポリカーボネートに使用される二価フェノール系化合物としては、具体的にはビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[=ビスフェノール A;BPA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン[=ビスフェノール Z;BPZ]、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、 α , ω -ビス[2-(P-ヒドロキシフェニル)エチル]ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス[3-(O-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンなどが例示

As for reaction it is suitable to make range of usually 0 - 150 deg C, preferably 5~40 deg C.

reaction time is influenced with reaction temperature, but they are usually 0.5 min ~10 hours, preferably 1 min ~2 hours.

In addition, while reacting, keeps pH of reaction system in 10 or more is desirable.

【0015】

transesterification method mixes bivalent phenol and bis aryl carbonate, reacts under vacuum in the high temperature.

Reaction is done usually in temperature of range of 150 - 350 deg C, preferably 200~300 deg C, in addition degree of vacuum with final removes phenols which derives from said bis aryl carbonate which is formed to preferably 1mmHg or less, with transesterification to outside the system.

reaction time is influenced with reaction temperature and degree of vacuum etc, but they are usually 1 - 4 hours extent.

It reacts under nitrogen or argon or other inert gas atmosphere, desirable.

In addition, adding antioxidant and branching agent according to desire, it is possible to react.

【0016】

Concrete as bivalent phenol compound which is used for polycarbonate of this invention, the biphenol, bis (4 -hydroxyphenyl) methane, bis (4 -hydroxyphenyl) ether, bis (4 -hydroxyphenyl) sulfone, bis (4 -hydroxyphenyl) sulfoxide, bis (4 -hydroxyphenyl) sulfide, bis (4 -hydroxyphenyl) ketone, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) ethane, 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl) propane [=bisphenol A;BPA], 2 and 2- bis (4 -hydroxyphenyl) butane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) cyclohexane [=bisphenol Z;BPZ], 2 and 2- bis (4 -hydroxy -3, 5-dibromophenyl) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy -3, 5-dichlorophenyl) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy -3- bromophenyl) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy -3- chlorophenyl) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy -3- methylphenyl) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy -3, 5-dimethylphenyl) propane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) - 1-phenylethane, bis (4 -hydroxyphenyl) diphenylmethane, ;al, The;oa -bis [2 - (P-hydroxyphenyl) ethyl] poly dimethylsiloxane, ;al and the;oa -bis [3 - (O-hydroxyphenyl) propyl] poly dimethylsiloxane etc are illustrated.

される。

これらは、2 種類以上併用して用いてもよい。

【0017】

また、これらの中でも特に 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイドから選ばれることが、反応性から好ましい。

【0018】

一方、炭酸エステル形成性化合物としては、例えばホスゲンや、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどのビスアリルカーボネートが挙げられる。

【0019】

これらの方法によりポリカーボネートを製造するに際しては、通常分子量を調節するために、一官能性化合物を末端停止剤として使用することが好ましい。

このような末端停止剤としては、例えば、フェノール、p-クミルフェノール、p-t-ブチルフェノール、安息香酸、塩化ベンジル等の通常ポリカーボネートを製造する際に使用される化合物が挙げられる。

【0020】

本発明の末端変性ポリカーボネートを製造する場合、一般式(A)で表される一官能性ポリシロキサン化合物の耐熱性やエステル交換反応率等などの点からホスゲン法の方が好ましい。

また、ホスゲン法による場合一般式(A)で表される一官能性ポリシロキサン化合物の溶解性や反応性の点から該一官能性ポリシロキサン化合物は、全フェノール化合物に対して 50 モル%以下で使用する事が望ましい。

【0021】

前記一般式(A)で表される一官能性ポリシロキサンは、公知のヒドロシリル化反応による製造法、例えば不飽和基を持った一価フェノールに片末端に Si-H 基を有するポリシロキサンを白金触媒下で付加反応させる方法にて製造される。

2 kinds or more jointly using, it is possible to use these.

【0017】

In addition, even among these especially 2 and 2-bis (4 -hydroxyphenyl) propane , 2,2- bis (4 -hydroxy -3- methylphenyl) propane , 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) cyclohexane , 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl) - 1 -phenylethane , bis it is chosen from (4 -hydroxyphenyl) ether , bis (4 -hydroxyphenyl) sulfide , , it is desirable from reactivity .

【0018】

On one hand, you can list for example phosgene and diphenyl carbonate , di- p- tolyl carbonate , phenyl -p- tolyl carbonate , di- p- chlorophenyl carbonate , dinaphthyl carbonate or other bis allyl carbonate as carbonate ester formability compound .

【0019】

When polycarbonate is produced with these method , in order usually to adjust molecular weight , uses monofunctional compound is desirable as end capping agent .

When for example phenol , p- cumyl phenol , p- t-butyl phenol , benzoic acid , benzyl chloride or other usually producing polycarbonate as end capping agent a this way, you can list compound which is used.

【0020】

When end modified polycarbonate of this invention is produced, phosgene method is more desirable from or other point such as heat resistance and ester exchange reaction ratio of monofunctional polysiloxane compound which is displayed with General Formula (A) .

In addition, with phosgene method when from solubility and point of reactivity of the monofunctional polysiloxane compound which is displayed with General Formula (A) uses said monofunctional polysiloxane compound , with 50 mole % or less vis-a-vis all phenol compound is desirable.

【0021】

monofunctional polysiloxane which is displayed with aforementioned General Formula (A) under platinum catalyst is produced polysiloxane which in monohydric phenol which had production method , for example unsaturated group with hydrosilation reaction of public knowledge possesses Si-H group in single end with the method which addition reaction

【0022】

ヒドロシリル化に使用される触媒は均一系、不均一系のいずれでもよく、具体的には塩化白金酸などに代表される白金錯体、金属白金、オクタカルボニル 2 コバルト、パラジウム錯体、ロジウム錯体等が挙げられる。

反応は、本発明に使用される不飽和基を含有する一官能性フェニル化合物を溶解する溶媒中で行われる。

具体的には、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、モノクロルベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化物、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ピリジン等を挙げる事ができるが、溶解性や触媒との相性より、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が望ましい。

反応温度は 60 deg C 以上が好ましい。

【0023】

本発明におけるポリシロキサン基としては、ポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン等より誘導されたものであり、具体的にはポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。

これらは 2 種類以上併用しても良い。

ポリシロキサン基の長さは、式(A)中の重合度 n で表され、 n が 1-500 であり、好適には 20-500 である。

十分なシロキサンの特性を得るためにはある程度、 n が大きい方がよいが n が 500 を越えるようなものでは、不飽和基を有する一官能性フェニル化合物の反応性が劣り、あまり実用的ではない。

また、ポリシロキサンはポリマーであるためポリマー鎖の短長混ざりあった混合物で、重合度 n はあくまで平均重合度であり、通常は重合度は分布をもって存在する。

【0024】

本発明における、ポリシロキサンと反応する不飽和基を有する一官能性フェニル化合物は、具体的には、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-イソプネ

is done.

【0022】

You can list platinum complex, metal platinum, octa carbonyl 2cobalt, palladium complex, rhodium complex etc to which catalyst which is used for the hydrosilylation is good with whichever of homogeneous system, inhomogeneous system, is represented concretely in chloroplatinic acid etc.

Reaction is done in solvent which melts monofunctional phenyl compound which contains the unsaturated group which is used for this invention.

Concretely, it can list carbon tetrachloride, chloroform, 1, 2-dichloroethane or other halogenated hydrocarbon, benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbon, monochlorobenzene, dichlorobenzene or other aromatic halide, methylethyl ketone, ethylacetate, 1, 4-dioxane, cyclohexanone, pyridine etc, but benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbon is more desirable than compatibility of solubility and catalyst.

reaction temperature 60 deg C or greater is desirable.

【0023】

Being something which was induced from poly alkyl siloxane, poly aryl siloxane, poly alkyl aryl siloxane etc as polysiloxane group in this invention, you can list poly dimethylsiloxane, poly diethyl siloxane, poly diphenyl siloxane, poly methylphenyl siloxane etc concretely.

2 kinds or more it is good jointly using these.

length of polysiloxane group is displayed with degree of polymerization n in Formula (A), n with 1 - 500, 20 - 500 is ideal.

In order to obtain characteristic of sufficient siloxane, one where certain extent, n is large is good, but, with kind of those where n exceeds 500, reactivity of monofunctional phenyl compound which possesses unsaturated group being inferior, it is not a practical excessively.

In addition, as for polysiloxane because it is a polymer, short length of polymer chain with blend to blend, as for degree of polymerization n with average degree of polymerization, usually as for degree of polymerization it exists with * dark circle with distribution.

【0024】

In this invention, as for monofunctional phenyl compound which possesses unsaturated group which reacts with polysiloxane, concretely, *p*-hydroxystyrene, *p*-

ルフェノール、O-アリルフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール、2,6-ジメチル-4-アリルフェノール、4-(1-ブテニル)フェノール、4-(1-ペンタニル)フェノール、4-(1-ヘキサニル)フェノール、4-(1-オクタニル)フェノール、4-(1-デカニル)フェノール、4-(1-ドデカニル)フェノール、4-(1-テトラデカニル)フェノール、4-(1-ヘキサデカニル)フェノール、4-(1-ノナデカニル)フェノールなどのフェノール系化合物、およびそれらフェノール系の水酸基がカルボキシル基、酸クロライドで置換されたものが例示される。

これらの化合物は2種類以上併用して使用することも可能である。

これらの一官能性フェニル化合物のうち、フェノール系化合物が好ましい。

【0025】

前記一般式(A)で表される一官能性ポリシロキサン化合物の具体例を次に示す。

【0026】

【化 5】

[isopupenirufenooru], those where hydroxy group of the O-allyl phenol, eugenol, iso eugenol, 2, 6-dimethyl -4- allyl phenol, 4- (1 -butenyl) phenol, 4- (1 -pentanyl) phenol, 4- (1 - [hekisaniru]) phenol, 4- (1 - [okutaniru]) phenol, 4- (1 -decanyl) phenol, 4- (1 -dodecanyl) phenol, 4- (1 -tetradecanyl) phenol, 4- (1 - [hekisadekaniru]) phenol, 4- (1 -nona decanyl) phenol or other phenol type compound, and those phenol type is substituted with carboxyl group, acid chloride are illustrated.

These compound 2 kinds or more jointly using, using are possible.

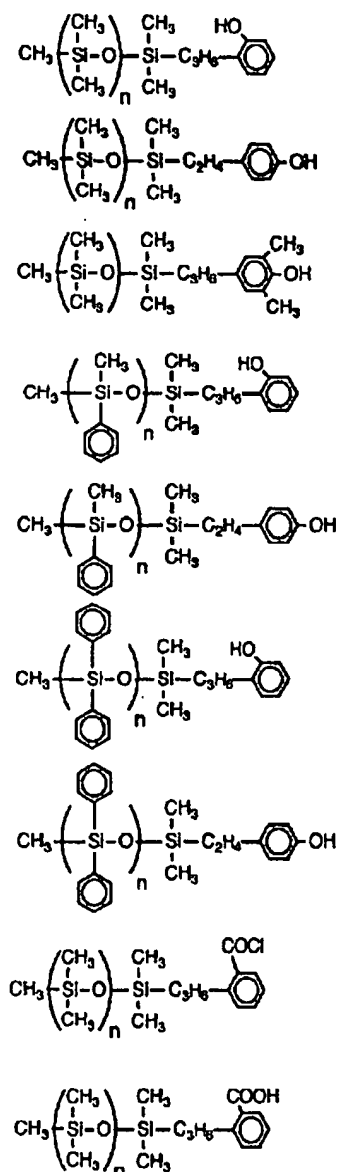
Among these monofunctional phenyl compound, phenol type compound is desirable.

【0025】

embodiment of monofunctional polysiloxane compound which is displayed with aforementioned General Formula (A) is shown next.

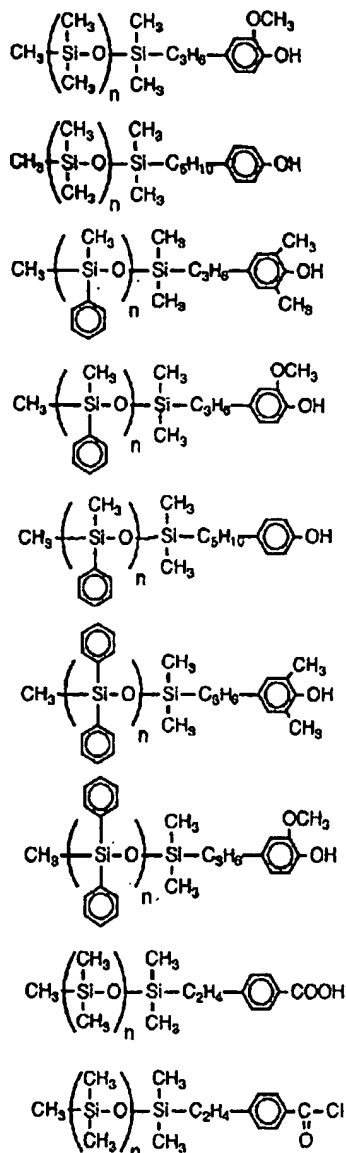
【0026】

[Chemical Formula 5]



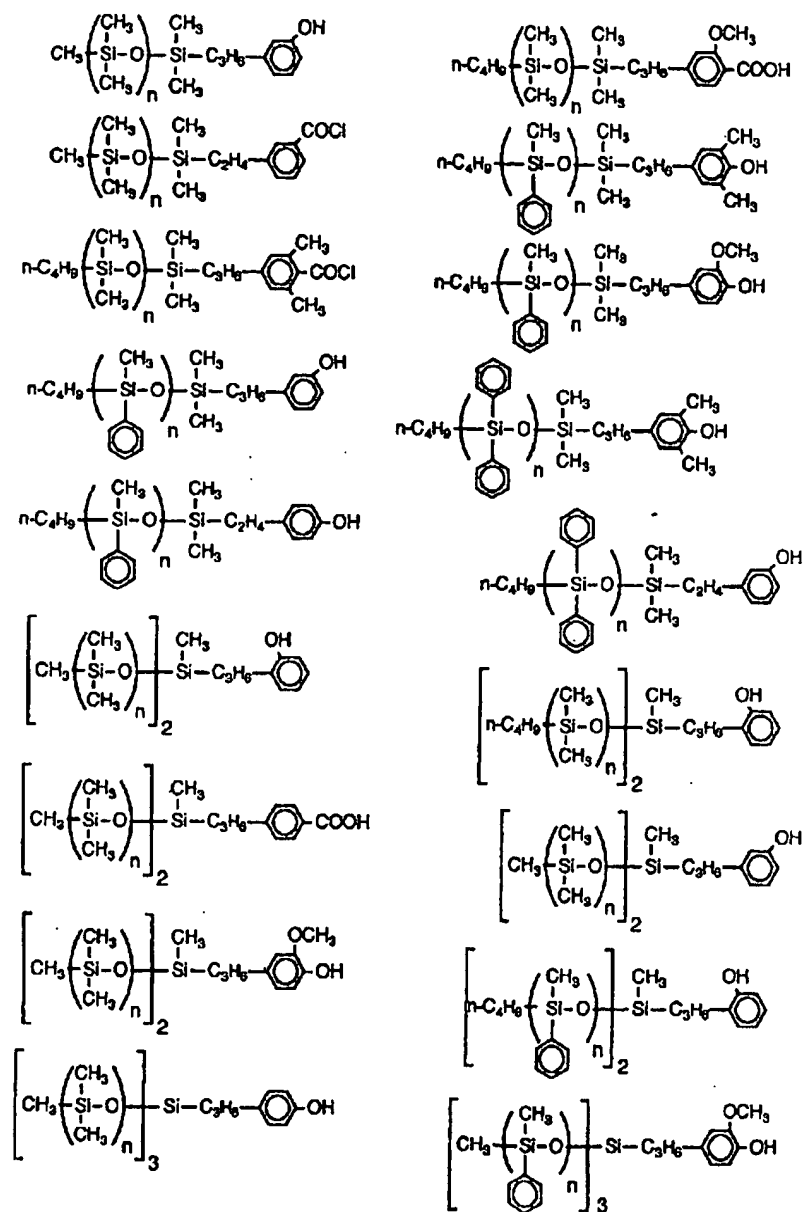
【0027】

【化 6】



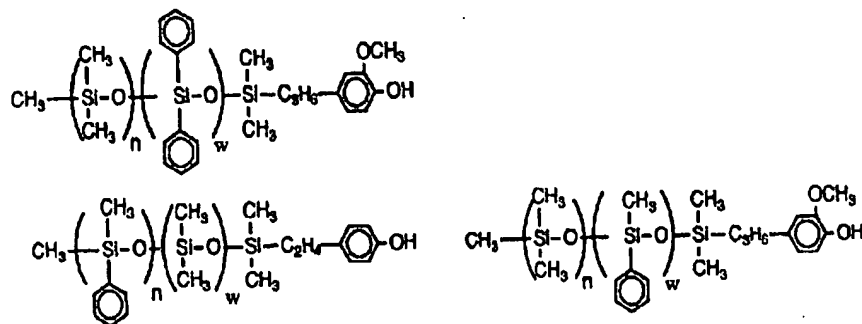
[0027]

[Chemical Formula 6]



[0028]

[Chemical Formula 7]



【0029】

また、前記ポリシロキサンを 2 種類以上併用して使用することも可能である。

(w は 1~500 の整数で、 $(n+w) \leq 1000$ である。)

【0030】

本発明の末端変性ポリカーボネートを製造する際には、従来の末端停止剤、例えば、フェノール、p-クミルフェノール、p-t-ブチルフェノール、安息香酸、塩化ベンジル等と併用して用いることも可能である。

【0031】

これらの反応で合成されたポリカーボネートは、押出成形、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、湿式成形など公知の成形法で成形可能であるが、容易に成形加工できるためにはポリカーボネート樹脂組成物として、極限粘度 $[\eta]$ が 2.0(dl/g)以下が望ましい。

ポリカーボネート樹脂組成物中の末端変性ポリカーボネートの割合は、任意に選択可能であるが、0.01~99 重量%、好ましくは 0.01~50 重量%である。

また、ポリカーボネート樹脂組成物におけるポリシロキサンの含有量が 50 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下である。

ポリシロキサンの含有量が 50 重量%を超えると、製造が難しく、透明性や成型性に支障が生じる場合がある。

【0032】

本発明の樹脂組成物の混合法は、従来のポリマーブレンド法をそのまま用いることが出来る。

具体的には、本発明の末端変性ポリカーボネートと他のポリカーボネートを粉末またはペレットでブレンドする方法、末端変性ポリカーボネート

【0029】

In addition, 2 kinds or more jointly using aforementioned polysiloxane, also it is possible to use.

As for w with integer 1 - 500, (It is a $n+w \leq 1000$.)

【0030】

When producing end modified polycarbonate of this invention, jointly using with conventional end capping agent, for example phenol, p-cumyl phenol, p-t-butyl phenol, benzoic acid, benzyl chloride, etc also it is possible to use.

【0031】

polycarbonate which is synthesized with these reactions is formable with molding method of public knowledge such as extrusion molding, injection molding, blow molding, compression molding, wet molding, but easily molding and fabrication in order for it to be possible, intrinsic viscosity $[\eta]$ 2.0 (dl/g) or less is desirable as polycarbonate resin composition.

Ratio of end modified polycarbonate in polycarbonate resin composition is selectable in option, but they are 0.01 - 99 weight %, preferably 0.01~50weight %.

In addition, content of polysiloxane in polycarbonate resin composition is 50 weight % or less, preferably 20weight % or less.

When content of polysiloxane exceeds 50 weight %, production is difficult, there are times when hindrance occurs in transparency and moldability.

【0032】

mixing method of resin composition of this invention uses conventional polymer blending method that way, it is possible.

Concrete, end modified polycarbonate and other polycarbonate of this invention method of blending with powder or pellet, end modified polycarbonate and melting

と他のポリカーボネートを溶媒に溶解してブレンドする方法等が挙げられる。

【0033】

なおこれらの組成物を製造する際に於いて、所望に応じ、酸化防止剤、光安定剤、着色剤、無機及び有機の充填剤類、炭素繊維、ガラス繊維などの補強剤、滑剤、帯電防止剤などを適宜併用してもよい。

【0034】

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0035】

合成例 1

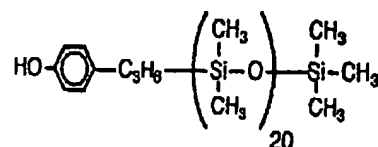
8.8%(w/v)の水酸化ナトリウム水溶液 600ml に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA)91.2gとハイドロサルファイト0.5gを加え溶解した。

これに、メチレンクロライド 360ml を加え攪拌し、溶液温度を 15 deg C に保ちつつ、ホスゲン 50g を 60 分かけて吹き込んだ。

吹き込み終了後、下記構造

【0036】

【化 8】



【0037】

のポリシロキサンー官能基化合物を 16.9g 添加し、激しく攪拌して、反応液を乳化させ、乳化後 0.2ml のトリエチルアミンを加え、約 1 時間攪拌し重合させた。

重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液の pH を中性になるまで水洗を繰り返した後、イソプロパノール 470ml を加え、重合物を沈澱させた。

沈澱物を濾過後、乾燥して粉末状重合体を得た。

この重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度 0.5 /dl 20 d C

other polycarbonate in solvent , method etcwhich blends you can list.

【0033】

Furthermore, when producing these composition , regarding, it is possible to jointly use filler of antioxidant , photostabilizer , colorant , inorganic and organic and carbon fiber , glass fiber or other reinforcing agent , lubricant , antistatic agent etcappropriately according to desire.

【0034】

[Working Example(s)]

Next this invention furthermore is explained in detail with Working Example , but this invention is not something which is limited with these examples.

【0035】

synthesis example 1

It melted in sodium hydroxide water solution 600ml of 8.8% (w/v) , 2 and 2-bis (4 -hydroxyphenyl) propane (BPA)including 91.2 g and hydrosulfite 0.5g.

While to this, agitating including methylene chloride 360ml , maintaining solution temperature at 15 deg C, 60 minutes applying phosgene 50g, it blew.

After recording ending, below-mentioned structure

【0036】

[Chemical Formula 8]

【0037】

16.9 g adding polysiloxane monofunctional group compound , agitating extremely, emulsifying the reaction mixture , after emulsifying approximately 1 hour it agitated including triethylamine of 0.2 ml , polymerized.

Until it separates polymer solution into aqueous phase and organic phase , neutralizes organic phase with phosphoric acid , pH of washing liquid becomes neutral after repeating water wash , polymer was precipitated including the isopropanol 470ml .

After filtering, drying precipitate , it acquired powder polymer .

As for this polymer , intrinsic viscosity [;et] in temperature 20 d C f l i f i 0.5 /dl h i h d i

0.5g/dl の溶液の温度 20 deg C における極限粘度 $[\eta]$ は 0.68dl/g であった。

得られた上記重合体を赤外線吸収スペクトルにより分析した結果、1650cm⁻¹ の位置にカルボニル基による吸収、1240cm⁻¹ の位置にエーテル結合による吸収が認められ、カーボネート結合を有することが確認された。

また、3650~3200cm⁻¹ の位置に水酸基由来の吸収はほとんど認められなかった。

しかも、1100~1020cm⁻¹ のシロキサン由来のピークも確認された。

吸光光度法による残存フェノール性 OH 量は 92ppm であった。

また、蛍光 X 線分析(Cr 管球)によりこの重合体中にはシリコン元素が含まれていることが確認された。

よって、この重合体は末端にポリシロキサンが結合した末端変性ポリカーボネートと判断された。

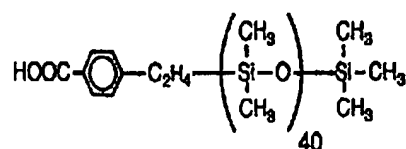
【0038】

合成例 2

合成例 1 のポリシロキサン含有一官能基化合物の代わりに、下記構造の

【0039】

【化 9】



【0040】

ポリシロキサン含有一官能基化合物を 31.9g を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.70dl/g で、吸収スペクトル分析および蛍光 X 線分析よりこの重合体は末端にポリシロキサンを有するポリカーボネートと認められた。

残存フェノール性 OH 量は 94ppm であった。

【0041】

合成例 3

deg C of solution of concentration 0.5g/dl which designates methylene chloride as solvent was 0.68 dl/g .

It absorbed into location of result and 1650 cm⁻¹; which analyzed the above-mentioned polymer which it acquires with infrared absorption spectrum with carbonyl group , in location of 1240 cm⁻¹; absorption was recognized with ether bond , it possesses carbonate bond , was verified .

In addition, absorption of hydroxy group-derived was not for most part recognized in location of 3650 - 3200 cm⁻¹; .

Furthermore, also peak of siloxane derivation of 1100 - 1020 cm⁻¹; was verified.

residual phenolic OH amount was 92 ppm with spectrophotometry .

In addition, silicon element is included in this polymer by fluorescence x-ray analysis (Cr electric bulb) , it was verified .

Depending, this polymer was judged as end modified polycarbonate which polysiloxane connects to end .

【0038】

synthesis example 2

In place of polysiloxane content monofunctional group compound of synthesis example 1, below-mentioned structure

【0039】

[Chemical Formula 9]

【0040】

polysiloxane content monofunctional group compound other than using 31.9 g, it did in the same way as Working Example 1.

As for intrinsic viscosity $[\eta]$ of polymer which it acquires with 0.70 dl/g , as for this polymer polycarbonate which possesses polysiloxane in end it was recognized from absorption spectrum analysis and fluorescence x-ray analysis .

residual phenolic OH amount was 94 ppm .

【0041】

synthesis example 3

BPA を 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン 107.2gに変更した以外は合成例 1 と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度[η]は 0.52dl/g で、赤外吸収スペクトル分析および蛍光 X 線分析よりこの重合体は末端にシロキサンを有するポリカーボネートと認められた。

残存フェノール性 OH は 88ppm であった。

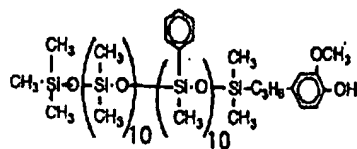
【0042】

合成例 4

合成例 1 のポリシロキサン含有一官能基化合物の代わりに、下記構造の

【0043】

【化 10】



【0044】

ポリシロキサン含有一官能基化合物を 24.1g を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度[η]は 0.77dl/g で、赤外吸収スペクトル分析および蛍光 X 線分析よりシロキサン構造は認められず、この重合体は末端にシロキサンを有するポリカーボネートと認められた。

残存フェノール性 OH は 75ppm であった。

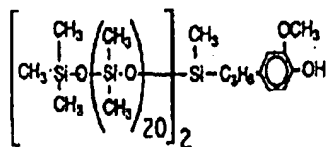
【0045】

合成例 5

合成例 1 のポリシロキサン含有一官能基化合物の代わりに、下記構造の

【0046】

【化 11】



【0047】

Other than 1 and 1-bis modifying BPA in (4-hydroxyphenyl) cyclohexane 107.2g, it did in same way as synthesis example 1.

As for intrinsic viscosity [η] of polymer which it acquires with 0.52 dl/g, as for this polymer polycarbonate which possesses siloxane in end it was recognized from infrared absorption spectroscopy and fluorescence x-ray analysis.

Remains phenolic OH was 88 ppm.

【0042】

synthesis example 4

In place of polysiloxane content monofunctional group compound of synthesis example 1, below-mentioned structure

【0043】

[Chemical Formula 10]

【0044】

polysiloxane content monofunctional group compound other than using 24.1 g, it did in the same way as Working Example 1.

As for intrinsic viscosity [η] of polymer which it acquires with 0.77 dl/g, as for siloxane structure it was not recognized from infrared absorption spectroscopy or fluorescence x-ray analysis, the this polymer was recognized polycarbonate which possesses siloxane in end.

Remains phenolic OH was 75 ppm.

【0045】

synthesis example 5

In place of polysiloxane content monofunctional group compound of synthesis example 1, below-mentioned structure

【0046】

[Chemical Formula 11]

【0047】

ポリシロキサン含有一官能基化合物を 24.1g を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.71dl/g で、赤外吸収スペクトル分析および蛍光 X 線分析よりシロキサン構造は認められず、この重合体は末端にシロキサンを有するポリカーボネートと認められた。

残存フェノール性 OH は 96ppm であった。

【0048】

合成例 6

合成例 1 のポリシロキサン含有一官能基化合物の代わりに、p-t-ブチルフェノール 1.5g を用いた以外は合成例 1 と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.63dl/g で、赤外吸収スペクトル分析および蛍光 X 線分析よりシロキサン構造は認められなかった。

残存フェノール性 OH は 85ppm であった。

【0049】

合成例 7

水酸化ナトリウム水溶液 620ml、ホスゲン 51g、二価フェノールとして BPA91.2g と α, ω -ビス[2-(P-ヒドロキシフェニル)エチル]ポリジメチルシロキサン(信越化学工業製重合度 $n=20$)を 17.8g 用いた以外は合成例 4 と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.65dl/g で、赤外吸収スペクトル分析および蛍光 X 線分析より、この重合体は主鎖構成単位にシロキサンを有するポリカーボネートと認められた。

残存フェノール性 OH は 70ppm であった。

【0050】

合成例 8

二価フェノールとして BPA91.2g と α, ω -ビス[2-(P-ヒドロキシフェニル)エチル]ポリジメチルシロキサン(信越化学工業製重合度 $n=40$)を 32.6g 用いた以外は合成例 5 と同様に行った。

得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.68dl/g で、赤外吸収スペクトル分析および蛍光 X 線分析より、この重合体は主鎖構成単位にシロキサンを有するポリカーボネートと認められた。

polysiloxane content monofunctional group compound other than using 24.1 g, it did in the same way as Working Example 1.

As for intrinsic viscosity $[\eta]$ of polymer which it acquires with 0.71 dl/g, as for siloxane structure it was not recognized from infrared absorption spectroscopy or fluorescence x-ray analysis, the this polymer was recognized polycarbonate which possesses siloxane in end.

Remains phenolic OH was 96 ppm.

【0048】

synthesis example 6

Other than using p- t-butyl phenol 1.5g in place of polysiloxane content monofunctional group compound of the synthesis example 1, it did in same way as synthesis example 1.

As for intrinsic viscosity $[\eta]$ of polymer which it acquires with 0.63 dl/g, as for siloxane structure it was not recognized from infrared absorption spectroscopy or fluorescence x-ray analysis.

Remains phenolic OH was 85 ppm.

【0049】

synthesis example 7

BPA 91.2g and the;al and the;oa -bis 17.8 g other than using the[2 - (P-hydroxyphenyl) ethyl] poly dimethylsiloxane (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make degree of polymerization $n=20$), it did in same way as synthesis example 4 as sodium hydroxide water solution 620ml, phosgene 51g, bivalent phenol.

As for intrinsic viscosity $[\eta]$ of polymer which it acquires with 0.65 dl/g, from infrared absorption spectroscopy and fluorescence x-ray analysis, as for this polymer polycarbonate which possesses siloxane in main chain constituting unit it was recognized.

Remains phenolic OH was 70 ppm.

【0050】

synthesis example 8

BPA 91.2g and the;al and the;oa -bis 32.6 g other than using the[2 - (P-hydroxyphenyl) ethyl] poly dimethylsiloxane (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make degree of polymerization $n=40$), it did in same way as synthesis example 5 as bivalent phenol.

As for intrinsic viscosity $[\eta]$ of polymer which it acquires with 0.68 dl/g, from infrared absorption spectroscopy and fluorescence x-ray analysis, as for this polymer polycarbonate which possesses siloxane in main chain

有するポリカーボネートと認められた。

残存フェノール性 OH は 75ppm であった。

【0051】

合成例 9

一官能基化合物を用いなかった以外は合成例 1 と同様に行った。

得られた重合体は、ゲルとなり、ジクロロメタンに不溶のため極限粘度測定はできず、超高分子量体の性質を示した。

【0052】

実施例 1

合成例 1 の末端変性ポリカーボネートを合成例 4 の BPA 型ポリカーボネートに 20wt% 添加した。

混合した素材をジクロロメタンに溶解し、10wt% 溶液にした後、ガラス基板上で 150 μ m 厚のキャストフィルムを作製した。

フィルムを風乾の後、100 deg C、3 時間乾燥し、次にメタノールで表面を洗浄後、風乾し試験片とした。

試験片はテーバ摩耗試験機にかけ、耐摩耗性について評価した。

【0053】

実施例 2

合成例 1 の末端変性ポリカーボネートを合成例 2 の末端変性ポリカーボネートに変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0054】

実施例 3

合成例 1 の末端変性ポリカーボネートを 40wt% にした以外は実施例 1 と同様に行った。

【0055】

実施例 4

合成例 1 の条件で、一官能性化合物として合成例 1 のシリコン化合物 3.38g、p-t-ブチルフェノール 1.2g を用いて合成したポリカーボネートをそのままキャストフィルムにした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0056】

constituting unit it was recognized.

Remains phenolic OH was 75 ppm .

【0051】

synthesis example 9

It did besides monofunctional group compound is not used in same way as synthesis example 1 .

polymer which it acquires became gel , in dichloromethane because of insoluble limiting viscosity measurement was not possible, showed property of ultrahigh molecular weight product .

【0052】

Working Example 1

end modified polycarbonate of synthesis example 1 20 wt% was added in BPA type polycarbonate of synthesis example 4.

material which it mixes was melted in dichloromethane , after making 10 wt% solution , cast film of 150;mu m thick was produced on glass substrate .

After air dry , 100 deg C, 3 hours it dried film , after washing, the air dry did surface next with methanol and made test piece .

You applied test piece on Taber abrasion tester , evaluation you did concerning the abrasion resistance .

【0053】

Working Example 2

Other than modifying end modified polycarbonate of synthesis example 1 in end modified polycarbonate of synthesis example 2, it did in same way as Working Example 1.

【0054】

Working Example 3

Other than designating end modified polycarbonate of synthesis example 1 as 40 wt% , it did insame way as Working Example 1.

【0055】

Working Example 4

With condition of synthesis example 1, as monofunctional compound other than designating the polycarbonate which is synthesized making use of silicon compound 3.38g, p- t-butyl phenol 1.2g of synthesis example 1 thatway as cast film , it did in same way as Working Example 1.

【0056】

Working Example 5

合成例 1 の末端変性ポリカーボネートを合成例 3 の末端変性ポリカーボネートに変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

Other than modifying end modified polycarbonate of synthesis example 1 in end metamorphic polycarbonate of synthesis example 3, it did in same way as Working Example 1

【0057】

[0057]

实施例 6

Working Example 6

合成例 1 の末端変性ポリカーボネートを合成例 4 の末端変性ポリカーボネートに変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

Other than modifying end modified polycarbonate of synthesis example 1 in end metamorphic polycarbonate of synthesis example 4, it did in same way as Working Example 1.

【0058】

[0058]

实施例 7

Working Example 7

合成例 1 の末端変性ポリカーボネートを合成例 5 の末端変性ポリカーボネートに変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

Other than modifying end modified polycarbonate of synthesis example 1 in end metamorphic polycarbonate of synthesis example 5, it did in same way as Working Example 1.

【0059】

[0059]

比較例 1

Comparative Example 1

合成例 4 の BPA 型ポリカーボネートのみ(合成例 1 のポリカーボネートを使用しない)を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。

Only BPA type polycarbonate of synthesis example 4 other than using (polycarbonate of synthesis example 1 is not used), it didn't same way as Working Example 1.

【0060】

[0060]

比較例 2

Comparative Example 2

合成例 1 の末端シリコン変性ポリカーボネートの代わりに合成例 5 のシリコン変性ポリカーボネートを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。

Other than using silicon-modified polycarbonate of synthesis example 5 in place of end silicon-modified polycarbonate of the synthesis example 1, it did in same way as Working Example 1.

【0061】

[0061]

比較例 3

Comparative Example 3

合成例 1 の末端シリコン変性ポリカーボネートの代わりに合成例 6 のシリコン変性ポリカーボネートを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。

Other than using silicon-modified polycarbonate of synthesis example 6 in place of end silicon-modified polycarbonate of the synthesis example 1, it did in same way as Working Example 1.

【0062】

[0062]

実施例 1~4、比較例 1~3 までの組成物をキャスト成形した物についての摩耗性試験の結果を表 1 に示した。

Result of wear property test concerning those which composition to Working Example 1~4, Comparative Example 1~3 the cast molding are done was shown in Table 1.

【0063】

[0063]

表 1

Table 1

InXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX Working Example 1 actual 2

2 実3 実4 実5 実6 実7 比1 比2 比3—

組成物中にお

Working Example 3 Working Example 4 Working Example 5
 Working Example 6 Working Example 7 Comparative
 Example 1 Comparative Example 2 ratio 3X X X X X X X X
 X
 X X composition

けるホ ^o リシロキサン										
* * polysiloxane										
の重量% 摩耗量 (mg) 12hr 24hr	2.611 24	4.610 23	5.1022	2.611 24	.21226	3.5 11 25	4.1022	0.0 17 32	2.6 8 23	4.5 728
weight% amount of wear (mg) 12 hr 24hr	2.611 24	4.610 23	5. 1022	2.611 24	.21226	3.511 25	4. 1022	0.017 32	2.68 23	4.5 728
48hr	44	39	40	43	43	39	67	67	49	45
48 hr	44	39	40	43	43	39	67	67	49	45

試験片:10wt%ジクロロメタン、150 μ m 厚のキャストフィルムを作製した。

100 deg C、3 時間乾燥、次にメタノールで表面を洗浄後、風乾し試験片とした。

摩耗量:テーバ摩耗試験(荷重 1Kg、CS-17 輪、トルエン雰囲気)後の摩耗量。

12hr、24hr、48hr 後の摩耗量を測定。

【0064】

【発明の効果】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、繰返し単位末端にポリシロキサン構造を有する文献未記載の新規なポリマーを含み、各種成形材料やポリマーアロイ原料に使用する新規なポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。

特に、本発明のポリカーボネート重合体は、従来のポリシロキサンランダムブロック共重合ポリカーボネートに比べ、シロキサンの自由度が増す割に、シロキサン基が比較的均一に分布することから、従来のものに比して長期間にわたる耐摩耗性が高く、レンズ、照明カバー、軸受け等の耐摩耗性が要求される成形品に応用が可能である。

cast film of test piece :10wt% dichloromethane , 150;mu m thick was produced.

100 deg C, 3 hours drying, after washing, air dry it did surface next with methanol and made test piece .

amount of wear . after amount of wear :Taber abrasion test (load 1Kg , CS-17 wheel, toluene atmosphere)

It measures amount of wear of 12 hr , 24hr , 48hr later.

【0064】

[Effects of the Invention]

polycarbonate resin composition of this invention including novel polymer of unrecorded in the literature which possesses polysiloxane structure in repeat unit end , can offer various molding material and the novel polycarbonate resin composition which you use for polymer alloy starting material .

Especially, degrees of freedom of siloxane increases polycarbonate polymer of this invention , in comparison with conventional polysiloxane random block copolymerization polycarbonate , and from fact that distribution does comparatively, siloxane group relatively in uniform , comparing to conventional ones, abrasion resistance which covers long period is high, application is possible in formation item where lens , illumination cover , bearing or other abrasion resistance is required.